

DER PHYSIK UND CHEMIE.  
BAND XXXII.

säure angezogen; und als er erhitzt wurde, zeigte er, wie die entsprechenden Alkalosalze, eine bedeutende Begierde zur Kohlensäure. 22,33 Gran dieses Salzes, über der Weingeistlampe bis zur Rothgluth erhitzt, zeigten sich bei einer Analyse als bestehend aus:

Kohlensäure	0,18	
Arsensäure	7,10	32,06
Baryt	15,05	67,94
	22,33	100,00.

Können wir einer einzigen Analyse trauen, so enthält das Salz einen Ueberschuss von Baryt; denn der Theorie nach sollte das Subsesquiarseniat von Baryt bestehen aus:

Arsensäure	1440,1	33,4
Baryt	2870,6	66,6
	4310,7	100,0.

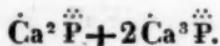
Wird eine Lösung vom basisch phosphorsauren Natron zu Chlorbarium hinzugefügt, so fällt ein entsprechender basisch phosphorsaurer Baryt als ein schwerer, kleinflockiger Niederschlag zu Boden, während die Mutterlauge neutral oder fast neutral bleibt.

## 4) Basisch arsen- und basisch phosphorsaurer Kalk.

Der basisch arsensaure Kalk, gebildet durch Eingießen von Chlorcalcium in das basisch arsensaure Natron, ist ein massiger, gallertartiger Körper, und bleibt auch so beim Erhitzen. Er reist basisch phosphorsaures Natron mit nieder, doch im geringeren Grade als der auf demselben Wege dargestellte basisch arsensaure Baryt. Bereitet auf dem umgekehrten Wege, fällt das Subarseniat in wenig gelatinösen Massen nieder, wiewohl es im All-

gemeinen flockig aussieht, besonders nachdem die Flüssigkeit erwärmt worden. Die Mutterlauge von 50 Gran eines auf diese Weise gefällten basisch arsensauren Natrons gebrauchte mehre Minuten, um geröthetes Lackmuspapier unzweideutig zu bläuen, war also nur schwach alkalisch. Der Niederschlag scheint also genau dem basisch arsensauren Natron zu entsprechen. Die Eigenchaften des Subphosphats schienen ähnlich zu seyn. Ein solches Phosphat kommt in der Natur vor, ist aber bis jetzt noch nicht künstlich dargestellt worden.

Berzelius beweist das Daseyn eines anderen basisch phosphorsauren Kalks, welcher den Namen des basisch phosphorsauren Kalks der Knochen erhalten hat, — eines gallertartigen Körpers, welcher gebildet wird, wenn man Chlorcalcium in einen Ueberschuss von phosphorsaurem Natron schüttet, oder wenn man phosphorsauren Kalk in Salzsäure löst und durch Ammoniak niederschlägt. Die Zusammensetzung dieses Phosphats ist sonderbar und ohne Gleichen, indem es, nach der einfachsten Ansicht, die darüber aufgestellt werden kann, aus drei Proportionen Phosphorsäure und vier Proportionen Kalk besteht. Es wird von Gay-Lussac als  $\frac{3}{4}$  Phosphat bezeichnet, weil das vorhergehende das  $\frac{2}{3}$  Phosphat genannt worden ist. Die Anomalie verschwindet einigermaßen, wenn man dieses Salz ansieht als eine Verbindung von einer Proportion neutralen phosphorsauren Kalks mit zwei Proportionen des Subsesquiphosphats. Seine Formel wäre alsdann:



Berzelius findet die geglühten Ochsenknochen bestehend aus einem solchen phosphorsauren Kalk und einer geringen Menge von kohlensaurem Kalk. Seine Analyse kann so aufgestellt werden:

Phosphorsaurem Kalk	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Phosphorsäure} 46,45 \\ \text{Kalk} 49,7 \end{array} \right.$	51,86
Kohlensaurem Kalk	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Kalk} 2,16 \\ \text{Kohlensäure} 1,69 \end{array} \right.$	
		<hr/> 100,00.

Der einzige Zweifel, welcher bei dieser Ansicht obwalten kann, entspringt aus dem Umstand, dass die Gegehnwart der Kohlensäure in den geglühten Knochen kein Beweis von dem Daseyn der Kohlensäure in den ungeglühten ist. Wir wissen, dass das basisch phosphorsaure Natron beim Glühen eine veränderliche Menge Kohlensäure absorbirt. Die Menge der in der Knochenerde enthaltenen Kohlensäure ist gleichfalls veränderlich. Ein Stück, welches vor länger als einem Jahre geglüht worden war, enthielt davon 1,2 Procent. Da dies unterhalb der Berzelius'schen Bestimmung lag, so pülverte ich eine Portion desselben, und erhielt sie bei einer kaum bis zur Rothgluth gehenden Hitze einige Minuten lang in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak. Durch diese Behandlung verlor die Erde jedoch Kohlensäure; enthielt jetzt von ihr nur 0,5 Procent. Eine andere Portion, ebenfalls gepülvert und mässig erhitzt, allein ohne kohlensaures Ammoniak, behielt 0,57 Proc. Kohlensäure.

Die Knochenerde, wenn sie auch in hoher Temperatur geglüht worden, enthält Phosphorsäure und nicht Pyrophosphorsäure, indem der Ueberschuss an Basis den Uebergang der ersteren in letztere verhindert. Als aber acht Unzen Knochenerde mit zwei Unzen Schwefelsäure gemischt und wieder geglüht wurden, fand sich hernach, dass sie einen starken Antheil einer das Silber weiss fällenden Säure enthielten.

### 5) Basisch arsen- und basisch phosphorsaures Bleioxyd

Wenn basisch arsensaures oder basisch phosphorsaures Natron in eine überschüssige Lösung von essigsaurem

Bleioxyd gegossen wird, so findet sich in dem niederfallenden Salz ein Ueberschufs von Basis. Ich nahm daher zum umgekehrten Proces meine Zuflucht. Zu 50 Gran basisch arsensauren Natrons wurde allmälig und unter Umrühren eine Lösung von 50 Gran essigsauren Bleioxyds hinzugesetzt, wobei also die erstere Lösung in Ueberschufs blieb. Das basisch arsensaure Blei wurde durch Abgießen gewaschen, bis das ablaufende Wasser keine alkalische Reaction mehr zeigte. Bis zu schwacher Rothgluth erhitzt, erlangte es eine gelbe Farbe, die indes beim Erkalten wieder weiss wurde; durch die Hitze war es etwas zusammengebacken, aber nicht geschmolzen. 15,25 Gran wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst, und durch einen Ueberschufs von schwefelsaurem Natron gefällt. Das schwefelsaure Blei belief sich auf 15,41 Gran, entsprechend 11,336 Gran Bleioxyds. Die Waschwässer bekamen durch Schwefelwasserstoff eine braune Farbe; allein die darin enthaltene Menge Blei war zu gering, um bestimmt werden zu können. Diese Analyse liefert eine schlagende Bestätigung des Atomgewichts der Arsensäure, wie es Berzelius aus seiner Zerlegung der arsenigen Säure durch Schwefel abgeleitet. Ich stelle hier die Resultate meiner Analyse neben die Zusammensetzung desselben Salzes, wie sie jener vollendete Analytiker aus seinen eigenen Angaben berechnet hat.

	Analyse.	Theorie von Berzelius.
Arsensäure	25,67	25,61
Bleioxyd	74,33	74,39

Bei einer anderen Analyse war die Menge des Bleis, welche der Fällung durch das schwefelsaure Natron entging, beträchtlicher, wegen der Anwesenheit von zu vieler Salpetersäure. Das Resultat war 74,18 Procent Bleioxyd. Dies Salz halte ich von allen arsensauren für das passlichste zur directen Bestimmung des Gehalts an Arsensäure.

## II. Von den neutralen phosphor- und pyrophosphorsauren Salzen.

Wie bekannt, ist das phosphorsaure Natron stark alkalisch, wiewohl es allgemein für ein neutrales Salz angesehen wird. Mitscherlich fand, dass eine Lösung dieses Salzes noch halb so viel Säure erfordere, als es schon enthält, wenn ihm seine alkalische Reaction genommen werden soll. Dieses Resultat habe ich im Allgemeinen bestätigt gefunden, wiewohl ich nicht genau den Sättigungspunkt ausmitteln konnte, da das Probepapier dieses und jenseits des muthmaßlichen Neutralitätspunkts, auf einer beträchtlichen Strecke, zweifelhafte Anzeigen gab.

Wiewohl Herrn Clark's Versuche es sehr wahrscheinlich machen, dass das phosphorsaure Natron von der gewöhnlichen Form fünfundzwanzig Atome Wasser enthält, so war es doch zweckmässig diesen Punkt durch einen sorgfältigen Versuch zu bestätigen. Es wurden daher reine Krystalle genommen, welche etwa vor sechs Monaten dargestellt worden und trocken waren, aber noch glänzende Flächen besaßen. An einem feuchten Tage wurde eine Portion davon behufs der Analyse gepülvert und zwanzig Stunden lang zwischen trocknem Fließpapier geprefst. Ein Krystall, der gleichzeitig neben dem Papier der Luft ausgesetzt ward, blieb vollkommen glänzend. 35,44 Gran des Salzes sorgfältig getrocknet und zur Rothgluth erhitzt verloren 22,29 Gran Wasser, folglich besteht das krystallisierte Salz aus:

Phosphorsaurem Natron	37,1
Wasser	62,9
	100,0

Unser Resultat giebt 25,22 Atome Wasser, und bestätigt also die frühere Bestimmung.

Hrn. Clark gebührt das volle Verdienst, die Veränderungen entdeckt zu haben, welche das phosphorsaure

Natron durch die Wirkung der Hitze erleidet, und seine Beschreibung des pyrophosphorsauren Natrons ist sehr vollständig<sup>1)</sup>). Er bemerkte gleichfalls den Zusammenhang zwischen dem Uebergang in das Pyrophosphat und dem Verlust des einen Atomen Wassers, welches zu seiner Vertreibung eine weit höhere Temperatur erfordert, als die übrigen vierundzwanzig. Allein er unterhielt nicht die in seinem Aufsatz hingeworfene Idee, dass dies Atom Wasser die Function einer Base in der Constitution des Salzes verrichte.

Das phosphorsaure Natron enthält drei Atome Base, nämlich zwei Atome Natron und ein Atom Wasser; und wenn es zu Erd- oder Metallsalzen gesetzt wird, giebt es Niederschläge, welche immer drei Atome Basis enthalten, nämlich drei Atome Erde oder Oxyd, wie beim basisch phosphorsauren Silber, oder ein Atom Wasser und zwei Atome des anderen Oxyds, wie beim phosphorsauren Baryt. Diese Niederschläge liefern den strengsten Beweis von der basischen Function jenes einen für das phosphorsaure Natron wesentlichen Atoms Wasser, da sie nur durch die gewöhnlichen Gesetze der Doppel-Zersetzung und durch keine andere Annahme erklärt werden können. Andrerseits enthält das pyrophosphorsaure Natron nur zwei Atome Natron als Basis, und giebt daher doppeltbasische Niederschläge.

In seinem *Traité de chimie* spricht Hr. Dumas gelegentlich von einem dritten phosphorsauren Natron, welches von den beiden andern verschieden sey, und dadurch erhalten werde, dass man eine Lösung des gewöhnlichen Phosphats lange Zeit in der Siedhitze erhalte; ich habe aber keine Beschreibung, noch anderweitige Nachricht von diesem neuen Salze auffinden können. Um diesen Punkt aufzuhellen, liess ich eine Unze phosphorsaures und eben so viel pyrophosphorsaures Natron, je-

1) *Edinb. Journ. of Science, Vol. VII p. 298* (dies. Ann. Bd. XVI S. 509 und 609).

des für sich, in einer Flasche mit mehren Unzen Wasser drei Wochen lang täglich einige Stunden sieden. In beiden Lösungen erschien bald ein schwerer flockiger Niederschlag, in der vom pyrophosphorsauren Natron jedoch am reichlichsten. Nach Herausnahme der Flüssigkeiten aus den Flaschen fanden sich diese stark angefressen. Die Lösung des Pyrophosphats lieferte nach dem Filtriren und Eindunsten, bis auf den letzten Tropfen, Krystalle von unserem Subphosphat. Es hatte offenbar Alkali aus dem Glase aufgenommen, während ein Theil seiner Säure sich zugleich mit dem Bleioxyd des Glases verbunden, und einen in Wasser und Säuren unlöslichen Niederschlag gebildet. Allein die Lösung des gekochten phosphorsauren Natrons füllte sich, nachdem sie filtrirt, eingeengt und an einen kühlen Ort gestellt worden, mit krystallinischen Blättchen, welche die feinsten Häutchen darstellten und einen schönen Seidenglanz besaßen. Nachdem die Mutterlauge abgegossen worden, lieferte diese eine zweite, dritte und vierte Ernte von Krystallen, die dasselbe sonderbare Ansehen besaßen. Die letzten Tropfen der Flüssigkeit waren noch alkalisch, doch wie mir schien nicht ganz so stark als das phosphorsaure Natron. Die Krystallisation geschah hiebei allmälig, und nicht übereilt und verworren. Dem Aeuferen nach würde Keiner diese seideglänzenden Häutchen für phosphorsaures Natron gehalten haben. Bei genauer Betrachtung ließen sich indes kleine, vollkommen rhomboidale Plättchen von der gewöhnlichen Form des phosphorsauren Natrons unterscheiden, und es fand sich, dass das Krystallisationswasser genau dem des rhomboidalen Phosphats gleich war. In einer trocknen Atmosphäre verloren überdies eine Portion der seideglänzenden Plättchen und eine gleiche Menge zerstofseiner Krystalle vom gewöhnlichen Phosphat ihr Wasser gleichen Schritts. Es ist also klar, dass wir das phosphorsaure Natron beinahe von einem ungewöhnlichen Ansehen erhalten haben. Ich werde Gelegenheit haben in

der Folge dieses Aufsatzes andere Umstände kennen zu lernen, unter welchen das Phosphat dasselbe Ansehen annimmt. Wenn man die seidenglänzenden Plättchen auf löst und umkristallisiert, zeigen sich wieder die soliden Rhomboide. Es wurde ferner durch Versuche ausgemittelt, dass weder das Phosphat noch das Pyrophosphat eine Veränderung erleidet, wenn es eine Woche lang mit Wasser in einer Silberschale gekocht wird, worin keine Zersetzung stattfinden kann. Es kann daher keinen Zweifel unterliegen, dass diese Salze durch die Siedhitze keine Veränderung erleiden, sobald sie nicht auf die Substanz der Gefäße einwirken. Selbst in gewöhnlicher Temperatur greift nach Monaten eine Lösung dieser alkalischen Salze eine Glasflasche an und wird trübe.

### III. Von den sauren phosphorsauren Salzen.

#### 1) Vom doppelt-phosphorsauren Natron.

Dieses Salz ist, wie ich sogleich zeigen werde, so vielen Veränderungen in seiner Constitution und seinen Eigenschaften fähig, dass es als eine der interessantesten chemischen Substanzen betrachtet werden kann. Die That-sachen, die ich in dieser Beziehung mitzutheilen habe, sind sicher die außerordentlichsten in diesem Aufsatz, und sie wurden daher mit Sorgfalt, wenngleich nicht ohne beträchtliche Schwierigkeit bestimmt.

Ich hatte eine Gelegenheit, die Dimorphie dieses Salzes wahrzunehmen und die Beobachtungen Mitscherlich's zu bestätigen, dass beide Krystallformen dieselben chemischen Eigenschaften und denselben Wassergehalt besitzen. Von den vier Atomen Wasser, welche die Krystalle enthalten, verlieren sie, wie ich finde, zwei Atome bei  $212^{\circ}$  F., und, bei Erhitzung bis zu  $375^{\circ}$  F., kein Theilchen mehr.

I. So enthielten 4,96 Gran gepülverter Krystalle, nachdem sie mehre Tage auf dem Wasserbade getrock-

net worden waren, nur noch 0,76 Wasser, bestanden also aus:

Doppelt-phosphorsaurem Natron	100
Wasser	18,09
	<hr/> 118,09.

Dieß ist so nahe wie möglich eine Hälfte des ganzen Wassergehalts dieser Krystalle, welche, nach Mitscherlich's Versuchen, bestehen aus:

Doppelt-phosphorsaurem Natron	100
Wasser	35,57
	<hr/> 135,57.

II. 10,01 Gran Salz enthielten nach dem Trocknen auf dem Wasserbade 1,53 Wasser; dieß macht 18,04 Wasser auf 100 Th. trocknen Salzes, wie zuvor.

III. 50 Gran Krystalle verloren auf dem Wasserbade 6,52 Gran; ihr ganzer Wassergehalt wäre nach der Theorie 12,77.

Es ist mit allem Grund zu glauben, daß die beiden zurückgehaltenen Atome Wasser wesentlich für die Constitution des Biphosphats sind, und daß dessen Zusammensetzung durch die Formel  $\text{NaH}_2\text{P}$  ausgedrückt werden kann.

Es enthält drei Atome Basis, nämlich ein Atom Natron und zwei Atome Wasser, verbunden mit einem Doppel-Atom Phosphorsäure. Das Salz kann nicht den Verlust einer Portion dieses Wassers erleiden, ohne nicht eine neue Reihe von Eigenschaften anzunehmen. Es sind demgemäß drei Atome Sauerstoff in der Base (zwei in dem Wasser und eins in der Basis) und fünf in der Säure. Krystallisiert enthält das Salz außerdem zwei Atome Krystallisationswasser.

Die Krystalle des doppelt-phosphorsauren Kalis enthalten nur zwei wesentliche Atome Wasser, und der Glanz ihrer Flächen leidet nicht durch die Hitze eines Wasser-

bades, noch durch irgend einen Temperaturgrad unter  $400^{\circ}$  F.

Zu salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, bewirkt die Lösung beider dieser Biphosphate einen sehr reichlichen Niederschlag vom gelben Subphosphat des Silbers, und wenn man vorsichtig Ammoniak hinzusetzt, so dass bloß der Ueberschuss der freigewordenen Salpetersäure fortgenommen wird, so fällt alle Phosphorsäure in diesem Zustand nieder. Es ist zu bemerken, dass die drei Atome Base des doppelt-phosphorsauren Alkalis bei dieser Fällung durch drei Atome Silberoxyd ersetzt werden.

**2) Zweite Abart des doppelt-phosphorsauren Natrons, das doppelt-pyrophosphorsaure.**

Wenn doppelt-phosphorsaures Natron, welches zuvor auf dem Wasserbade getrocknet worden ist, nun auf einem Bad von Schnellloth (*solder-bath*) allmälig erhitzt wird, so beginnt es bei ungefähr  $375^{\circ}$  F. Wasser zu verlieren, und ehe die Temperatur auf  $400^{\circ}$  F. gestiegen ist, hat es ein Atom oder genau die Hälfte des Wassers, das es besaß, verloren. Das so getrocknete Salz kann darauf bis  $450^{\circ}$  F. erhitzt, und eine Stunde und länger in dieser Temperatur erhalten werden, ohne weiter einen Verlust zu erleiden. Wird es rasch in einer Glasküvette erhitzt, so erleidet es nahe bei  $400^{\circ}$  F. eine halbe Schmelzung, und dieselbe Quantität von Wasser geht im Zustand des Siedens davon.

I. So verloren 2,62 Gran von dem auf dem Wasserbade getrockneten Salze, als sie in einer dünnen Glasküvette erhitzt wurden, bei  $400^{\circ}$  F., auf einmal 0,2 Gran Wasser, was die Hälfte von dem ist, welches sie besaßen, nämlich 0,396 Gran; sie wurden darauf vier Stunden lang einer Temperatur zwischen  $450^{\circ}$  und  $470^{\circ}$  F. ausgesetzt, ohne noch nur 0,01 Gran zu verlieren.

II. 18,45 Gran krystallisierten Biphosphats verloren bei  $400^{\circ}$  F. auf dem Metallbad (*solder-bath*) 3,68 Gran.

Dieß sind 27,04 von 35,57 Th. Wasser, welche mit 100 Th. trocknen Salzes in den Krystallen verbunden sind. Das Salz hatte 3,04 Atome Wasser verloren.

III. Eine Quantität Salz, dem zuvor seine zwei Atome Krystallwasser genommen worden, wurden drei Stunden lang in einer Temperatur zwischen 400° und 460° F. erhalten. 11,19 Gran des so getrockneten Salzes enthielten 0,9 Wasser oder bestanden aus:

Doppelt-phosphorsaurem Natron	100
Wasser	8,72
	108,72.

Das zurückbehaltene Wasser beträgt 0,981 Atom, also sehr nahe 1 Atom.

IV. Eine Quantität Salz, das bis 400° F. erhitzt worden, wurde in Wasser gelöst, zur Trockne verdampft, und darauf einige Tage lang auf einem Metallbade einer nicht 400° F. übersteigenden Temperatur ausgesetzt. 13,94 Gran des so getrockneten Salzes enthielten noch 1,06 Gr. Wasser, wie es sich fand, als das Salz bei Rothglühhitze geschmolzen ward; es bestand also aus:

Doppelt-phosphorsaurem Natron	100
Wasser	8,23
	108,23.

Dieß ist weniger als ein Atom, was 8,89 Tb. ausmachen würde; allein die Temperatur, bei welcher das Salz all sein Wasser verliert, liegt nur wenige Grade über der, bei welcher es das in Rede stehende Atom abgibt; und eine verlängerte Berührung mit der Luft bei 400° F. veranlaßt, wie bei diesem Versuch, ein theilweises Entweichen des letzten Atoms Wasser.

Das erhitzte Salz, welches ein Atom Wasser enthält, ist noch sehr löslich und besitzt eine saure Reaction, aber es ist in seinen Eigenschaften wesentlich verändert. Zur Lösung des salpetersauren Silberoxyds ge-

setzt, bewirkt es einen sparsamen erdigen, weissen, pulverförmigen Niederschlag und eine sehr saure Flüssigkeit. Durch vorsichtigen, bloß den Ueberschuss der Salpetersäure abstumpfenden Zusatz von Ammoniak wird die gesammte Phosphorsäure in diesem Zustand niedergeschlagen. Der Niederschlag ergab sich bei der Analyse als pyrophosphorsaures Silber, enthaltend zwei Atome Silberoxyd, verbunden mit einem Doppel-Atom Phosphorsäure.

Von diesem, zur Rothgluth erhitzten, aber nicht geschmolzenen Niederschlag wurden 18,75 Gran in Salpetersäure gelöst und durch Salzsäure gefällt; sie lieferten dadurch 17,82 Gran Chlorsilber, entsprechend 14,41 Silberoxyd. Die Zusammensetzung dieses phosphorsauren und des pyrophosphorsauren Silberoxyds, dem es zu entsprechen scheint, ist folgende:

	Versuch.	Theorie.
Silberoxyd	76,85	76,49
Phosphorsäure	23,15	23,51
	100,00	100,00

Zu essigsaurem Bleioxyd gesetzt, schlägt dies abgeänderte Biphosphat gleichfalls pyrophosphorsaures Bleioxyd nieder. Die Säure dieses letzten Salzes wurde durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, und als sie darauf mit kohlensaurem Natron gesättigt ward, lieferte sie Krystalle vom pyrophosphorsauren Natron.

Nun enthält diese Varietät des doppelt-phosphorsauren Natrons, welche Bipyrophosphat genannt werden mag, ein Atom basisches Wasser, und seine Formel ist  $\text{NaHP}$ , oder es enthält zwei Atome Base, wie das Silbersalz, welches es niederschlägt. Es bewirkt auch einen Niederschlag in Chlorbarium, und ist in dieser Beziehung von dem eigentlichen Biphosphat verschieden. Alle meine Versuche, das doppelt-pyrophosphorsaure Natron in Kry-

stallen zu erhalten, schlügen fehl. Immer trocknete es zu einer zerreiblichen weissen Kruste ein.

3) Dritte Abart des doppelt-phosphorsauren Natrons.

Als das eben beschriebene Salz auf einem Metallbade mehre Tage einer Temperatur zwischen  $400^{\circ}$  und  $470^{\circ}$  F. ausgesetzt wurde, verlor es an Gewicht. Von dem gesamten 35,57 Th. Wasser wurden bei einem Versuch nur 3,48, und bei einem anderen 2,81 Th. Wasser zurückgehalten. Bei anderen Versuchen, bei denen das Salz auf einem Sandbad wahrscheinlich bis zu einer nicht viel unter  $600^{\circ}$  F. liegenden Temperatur erhitzt wurde, ging das gesamte Wasser fort, mit Ausnahme von 0,38 auf 100 Th. trocknen Salzes. Das Salz wurde in der That sehr nahe wasserfrei. Wenn man nun auf das so getrocknete Salz Wasser gießt, so wird der grössere Theil auf einmal gelöst; allein eine unbeständige Menge bleibt ungelöst; diese schwankt von 6,57 bis 18 Th. auf 100 Th. Salz, wächst aber mit dem Hitzgrad, dem das Salz ausgesetzt worden war. Diese unlösliche Substanz ist eine vierte Varietät des Biphosphats, wie ich sogleich näher zeigen werde. Da bewiesen werden kann, dass dies unlösliche Salz gleiche Zusammensetzung mit dem Biphosphat hat, so folgt, dass der lösliche Anteil in seiner Zusammensetzung nicht geändert worden ist.

Der unlösliche Theil erscheint als ein schweres dichtes Pulver; allein da ein Theil desselben lange Zeit in der Flüssigkeit schweben bleibt, so ist die Filtration nöthig, um das lösliche Salz im Zustande der Reinheit zu erhalten.

Die vorhergehenden zwei Varietäten des doppelt-phosphorsauren Natrons besitzen eine deutlich saure Reaction; allein die Lösung dieses Salzes ist genau neutral, was durch sehr sorgfältige Versuche ausgemittelt wurde. Diese Eigenschaft ist das beste und deutlichste Kennzeichen, welches ich von dieser Varietät angeben kann. Eine

Lösung des Salzes eingeengt, setzt nichts von der unlöslichen Varietät ab, sondern bildet nur Ringe vom trocknen Salz am Rande der Flüssigkeit, welche löslich sind. Es ist mir nicht gelungen, es im Vacuo der Luftpumpe oder auf anderen Wegen krystallisiert zu erhalten. Das Salz trocknete immer zu einer bröcklichen weissen Kruste ein, welche bei einem Versuch, als sie bei 212° F. getrocknet wurde, 11,56 Th. Wasser auf 100 Th. trocknen Salzes enthielt. Dieses Salz bewirkt, wie das vorhergehende, in Chlorbarium einen Niederschlag. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt es einen bedeutenden weissen pulverförmigen Niederschlag, und die Flüssigkeit wird stark sauer. 8,38 Gran dieses Niederschlags, getrocknet und zur Rothgluth erhitzt, doch nicht geschmolzen, fanden sich bestehend aus 6,58 Silberoxyd und 1,8 Phosphorsäure, oder in 100 aus 77,32 Silberoxyd und 22,68 Phosphorsäure; während das neutrale pyrophosphorsaure Silberoxyd, welches zwei Atome Silberoxyd enthält, aus 76,49 Silberoxyd und 23,51 Phosphorsäure besteht. Die Uebereinstimmung ist genau genug, um zu zeigen, dass unser Silberniederschlag dasselbe neutrale Phosphat ist, wie das, was entsteht, wenn die zweite Varietät des doppelt-phosphorsauren Natrons auf dieselbe Weise gefällt wird. Wie jene Varietät liefert auch diese Form des Biphosphats bei Behandlung mit ätzendem Natron Krystalle von pyrophosphorsaurem Natron.

Hinsichtlich der richtigen Zusammensetzung dieser Varietät bin ich bedeutend in Zweifel. Wir sind berechtigt zu vermuten, dass das doppelt-phosphorsaure Natron in einem wasserfreien Zustand existiren kann, bei dem es löslich in Wasser und neutral gegen Lackmuspapier ist. Die Formel dieses Salzes kann seyn  $\text{Na}_2\text{P}_2$ .

Es muss jedoch eingeräumt werden, dass sich aus der Zusammensetzung des Silberniederschlags keine Bestätigung dieser Ansicht über die Zusammensetzung des Natronsalzes herleiten lässt. Der Theorie nach sollte der

Niederschlag doppelt-phosphorsaures Silber seyn; allein ein solches Salz existirt nicht, da das von Berzelius beschriebene doppelt-phosphorsaure Silber die neue Modification der Phosphorsäure enthält.

4) **Vierte oder unlösliche Abart des doppelt-phosphorsauren Natrons.**

Erhitzt man irgend eine der vorhergehenden Varietäten des doppelt-phosphorsauren Natrons auf einige Minuten bis zu einer der dunkeln Rothgluth nahe kommenden, sie aber nicht erreichenden Temperatur, so wird sie, wenn sie es nicht schon war, wasserfrei und zugleich unlöslich in Wasser. In einem Tiegel über der Lampe lässt sich das Salz leicht überhitzen. Am zweckmäsigsten fand ich es, eine Quantität des krystallirten Biphosphats in einen Platintiegel zu thun, diesen mit Sand umschüttet in einen hessischen Tiegel zu stellen, und nun das Ganze in offenes Feuer zu stellen, wo es nur langsam erhitzt wurde. Ich achtete auf den Zeitpunkt, wenn der Sand ringsum in einem kleinen Abstand von dem Platintiegel rothglühte, und nahm dann das Ganze vom Feuer. Das Ansehen des erhitzen Salzes hängt ganz von Umständen ab. Wenn man rasch feuert, geräth das Salz beim Verluste seiner zwei wesentlichen Atome Wasser in Fluss, und stellt dann eine schlackige und harte Masse dar. Verstärkt man aber die Hitze allmälig, so entweicht das Wasser ohne Schmelzung, und das Pulver schrumpft und backt bloß etwas zusammen. In beiden Fällen ist aber das dabei entstehende Salz dasselbe. Es lässt sich leicht zum unfühlbarsten Pulver verwandeln, und in diesem Zustand erleidet es durch eine anhaltende Digestion mit einer grossen Menge siedenden Wassers nur eine langsame Einwirkung. Wenn es sich löst, scheint es in die vorhergehende Varietät überzugehen. Der Analogie nach lässt sich aber schliessen, dass das in Rede stehende Salz, wenn es stärker erhitzt werden könnte, ohne ihm eine

andere (noch zu beschreibende) Veränderung einzuprägen, vollkommen unlöslich seyn würde. Das doppelt-phosphorsaure Kali bietet diese Analogie dar <sup>1)</sup>.

Dieß letzte Salz (das doppelt-phosphorsaure Kali) enthält nur die zwei wesentlichen Atome Wasser. Wird es über 400° F. erhitzt, beginnt es eine halbe Schmelzung zu erleiden, wenn man auch die Hitze langsam gesteigert hat; es wird dann theilweise unlöslich, ohne die Veränderungen zu zeigen, welche dieser Erscheinung beim doppelt-phosphorsauren Natron vorangehen. Eine noch höhere, der Rothgluth nahe kommende Temperatur macht das doppelt-phosphorsaure Kali so unlöslich wie das doppelt-phosphorsaure Natron. Allein das doppelt-phosphorsaure Kali kann in einem Platintiegel geschmolzen und bis zur Weißgluth erhitzt werden, ohne eine fernere Veränderung zu erleiden; nachdem es so stark erhitzt worden, läßt es sich gepülvert stundenlang mit siedendem Wasser digeriren, ohne sich in dem Grade zu lösen, daß die Flüssigkeit merklich auf eine Lösung des salpetersauren Silberoxyds wirkt. Daraus ist also zu schließen, daß wenn das doppelt-phosphorsaure Natron hinreichend erhitzt werden könnte, es ebenfalls vom Wasser keine Einwirkung erleiden würde. Verdünnte Säuren haben keine Einwirkung auf diese unlösliche Varietät des doppelt-phosphorsauren Natrons; allein Alkalien ziehen bei langer Digestion eine Portion Phosphorsäure aus. So weit sich urtheilen läßt, scheint die Säure darin nicht in einem modifizirten Zustand vorhanden zu seyn.

5) Fünfte Abart des doppelt-phosphorsauren Natrons,  
das metaphosphorsaure Natron.

Wenn die vorhergehende unlösliche Varietät oder das Biphosphat in irgend einem Zustande in einem Platintiegel bis zur dunklen Rothgluth erhitzt wird, so geräth es in Flüss, und stellt beim Erkalten ein durchsichtiges Glas dar, welches in einer feuchten Atmosphäre zerfliesst und

<sup>1)</sup> Dasselbe beobachtete bereits Mitscherlich (Lehrb. 394) P.